

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/060802 A1(51) 国際特許分類:
C08K 3/36, C09C 1/30, G03G 9/08

C01B 33/18,

市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ 内 Yamaguchi (JP). 木村 稔 (KIMURA, Minoru) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県 周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ 内 Yamaguchi (JP). 青木 博男 (AOKI, Hiroo) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県 周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ 内 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016726

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 2 1 号 日本酒造会館 Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-380774

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県 周南市御影町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大原 雅和 (OHARA, Masakazu) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県 周南

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SLICA FINE PARTICLES

(54) 発明の名称: シリカ微粒子

(57) Abstract: Silica fine particles which can be obtained by a reaction in a flame and have an average particle size of 0.05-1 μ m, characterized in that a fractal shape parameter α_1 within an analyzing range of 50 nm-150 nm and a fractal shape parameter α_2 within an analyzing range of 150 nm-353 nm when measured by a small-angle X-ray scattering satisfy the conditions shown by the following expressions (1) and (2) $-0.0068S + 2.548 \leq \alpha_1 \leq -0.0068S + 3.748$ (1) $-0.0011S + 1.158 \leq \alpha_2 \leq -0.0011S + 2.058$ (2), where S in the expressions (1) and (2) denotes the BET specific surface area (m^2/g) of silica fine particles. The silica fine particles can be highly compactly filled without increasing viscosity when they are used as a filling material for semiconductor sealing resin, as well as used as an abrasive and a filling material for an ink jet sheet coat layer or the like, can favorably express strength in an obtained molding when used as a resin filler, and can impart a good fluidity to toner and deliver a good coming-off preventing feature to toner resin particles when used as an electrophotographic toner external additive.

[続葉有]

WO 2004/060802 A1



(57) 要約:

本発明のシリカ微粒子は、火炎中の反応で得られるものであり、平均粒子径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、小角 X 線散乱測定において、解析対象範囲 $50 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ のフラクタル形状パラメータ α_1 及び解析対象範囲 $150 \text{ nm} \sim 353 \text{ nm}$ のフラクタル形状パラメータ α_2 が下記式 (1) 及び (2):

$$-0.0068S + 2.548 \leq \alpha_1 \leq -0.0068S + 3.748 \quad (1)$$

$$-0.0011S + 1.158 \leq \alpha_2 \leq -0.0011S + 2.058 \quad (2)$$

式 (1) 及び (2) 中、S は、シリカ微粒子の BET 比表面積 (m^2/g) を示す、

で示される条件を満足していることを特徴とする。このシリカ微粒子は、半導体封止用樹脂の充填材を始め、研磨剤やインクジェット紙コート層等の充填材として使用する際に、粘度を高めることなく高充填でき、しかも、樹脂充填材としては、得られる成形体における強度発現が良好であり、また、電子写真用トナー外添剤として使用する場合、トナーに良好な流動性を付与することができると共に、トナー樹脂粒子に対して良好な脱落防止性を発揮する。

明 細 書

シリカ微粒子

技術分野

本発明は、新規なシリカ微粒子に関する。詳しくは、ヒュームドシリカより単純であり、球状溶融シリカより複雑であるという特殊な粒子形状を有し、特に、半導体封止樹脂用充填材、電子写真用トナー外添剤等の各種用途において優れた特性を発揮することができるシリカ微粒子に関する。

背景技術

半導体封止樹脂用充填材、電子写真用トナー外添剤等の用途においては、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下のシリカ微粒子が広く使用されている。その理由は、半導体封止樹脂用充填材においては、このような粒径のシリカ微粒子は成形前の溶融状態または溶液状態を成す液体状態の樹脂（以下、液状樹脂ともいう）中での沈降性が低いため、均一な組成を維持する上で有利であり、また、電子写真用トナー外添剤の用途においては、このような粒径のシリカ微粒子は、トナー樹脂の表面への付着性が高く、トナー樹脂の流動性を付与する上で有利となるからである。

従来、半導体封止用樹脂の充填材として、クロロシランの火炎加水分解法によって製造されるヒュームドシリカ（所謂、乾式シリカ）を使用することは、数多く報告されている（例えば、先行文献A参照）。

先行文献A： 特開平1-161065号公報

ところで、近年、環境問題への意識の高まりから、半導体パッケージなどに用いられる各種配線基板での実装に際しては、鉛を使用しない半田が使われ始め、それに伴い、実装のための半田付けの温度が上昇する傾向にある。そのため、半導体パッケージの半導体封止用樹脂には、耐熱性を向上させるため、充填材の添加量を増大することが必要となってきた。

ところが、上記ヒュームドシリカは、液状樹脂に少量添加するだけで高い粘性を付与する性質があり、その添加量を増大させた場合、半導体封止用樹脂の成形

が困難となるという問題が生じる。

上記問題に対して、上記ヒュームドシリカの高い粘性付与特性を抑制し、高充填を可能とするため、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下に制御された球状溶融シリカを使用することも提案され（例えば、先行文献B参照）、実施されるようになってきた。

先行文献B： 特開平8-245214号公報

上記球状溶融シリカの使用により、確かに、充填する樹脂の粘度上昇が抑えられ、充填材の充填率を上昇することができる。しかしながら、球状溶融シリカよりなる充填材の場合、これが高充填された樹脂の強度においては不十分であり、改良の余地があった。

一方、電子写真用トナー外添剤の用途において、前記ヒュームドシリカの使用も報告されている（例えば、先行文献C）。しかし、ヒュームドシリカは、その複雑な粒子構造からトナーの流動性の付与効果において不十分である。また、球状溶融シリカをトナー用外添剤として使用することも報告されている（例えば、先行文献D参照）。しかし、この場合も、球状であるがためにトナー樹脂粒子の表面への付着力が乏しく、シリカ微粒子が脱落したトナー粒子表面がコピー機の感光体表面と接触し、トナーが所定の用紙に転写されず、感光体表面に残存し易い等の問題を有している。

先行文献C： 特開2002-116575号公報

先行文献D： 特開2002-154820号公報

発明の開示

従って、本発明の目的は、半導体封止樹脂用充填材、電子写真用トナー外添剤等の各種用途において、 $1\mu\text{m}$ 以下のシリカ微粒子として、ヒュームドシリカ及び球状溶融シリカを使用することによる問題を解決することにある。

本発明者等は、上記技術課題を解決すべく、シリカ微粒子についてその製造条件と得られるシリカ微粒子の増粘作用、樹脂強度補強性、流動性付与効果およびトナー樹脂粒子表面からの脱落防止効果との関係について鋭意検討を行った。その結果、火炎加水分解法や火炎熱分解法のような火炎中における反応（以下、火炎反応法とも言う）によってシリカ微粒子を製造する際の条件を特定の範囲に調

整することにより、ヒュームドシリカより単純であり、しかも、球状熔融シリカより複雑である、特殊な粒子形状を有するシリカ微粒子の開発に成功した。

即ち、本発明によれば、平均粒子径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、小角X線散乱測定において、解析対象範囲 $50 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ のフラクタル形状パラメータ α_1 及び解析対象範囲 $150 \text{ nm} \sim 353 \text{ nm}$ のフラクタル形状パラメータ α_2 が下記式(1)及び(2)：

$$-0.0068S + 2.548 \leq \alpha_1 \leq -0.0068S + 3.748 \quad (1)$$

$$-0.0011S + 1.158 \leq \alpha_2 \leq -0.0011S + 2.058 \quad (2)$$

式(1)及び(2)中、Sは、シリカ微粒子のBET比表面積(m^2/g)を示す、

で示される条件を満足していることを特徴とするシリカ微粒子が提供される。

また、本発明によれば、上記のシリカ微粒子よりなる半導体封止樹脂用充填材、及び、電子写真用トナー外添剤が提供される。

一般に、粉末を小角X線散乱測定したときに得られる散乱パターンから決定されるフラクタル形状パラメータ(α 値)は、独立粒子の形状の複雑さの程度を表す指標となることが一般に知られている。すなわち α 値が4に近いほど粒子形状が真球状粒子に近い(真球状粒子の α 値は4)ことを示し、その値が小さくなるほど粒子形状がより複雑であることを示している。

本発明者等は前記特定の粒子構造を有する本発明のシリカ微粒子と既存のシリカ微粒子について α 値を比較したところ、本発明のシリカ微粒子は、既存のシリカ微粒子に対して、解析対象範囲 $50 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ の散乱パターンから求めた α 値(α_1)、および解析対象範囲 $150 \text{ nm} \sim 353 \text{ nm}$ の散乱パターンから求めた α 値(α_2)がそれぞれ特異な値を示すことを確認した。

そして、上記特殊な構造を有するシリカ微粒子は、液状樹脂に高充填した場合の粘度の上昇が抑えられ、且つ、硬化後の樹脂において良好な強度を発現するという効果を奏すること、また、上記シリカ粒子は、電子写真用トナー外添剤の用途に使用した場合、優れた流動性の付与効果とトナー樹脂粒子表面からの脱落防止効果を発揮するものである。

尚、小角X線散乱測定によれば、通常のX線回折では得ることのできないナノメートル以上の周期構造に関する情報（構造の周期および頻度に関する情報）を得ることができるので、この情報に基づき α 値を決定することができる。例えば、ヒュームドシリカを小角X線散乱測定した場合には、ヒュームドシリカはその製造方法に由来して複数の一次粒子が互いに固結して種々の形状および粒径を有する極めて強固な凝集粒子（または融着粒子）の集合体となっているために得られる小角X線散乱曲線は、種々の大きさの周期による散乱曲線の重ね合わせとなる。

従って、得られた小角X線散乱曲線を解析することにより、種々の大きさの周期構造の頻度に対応する“凝集（融着）粒子の形状の指標となるフラクタル形状パラメータ（ α 値）”を決定することができる。すなわち、小角X線散乱における散乱強度（ I ）、散乱ベクトル（ k ）およびフラクタル形状パラメータ（ α ）との間には下記式の関係があるので、横軸を k 、縦軸を I としてプロットした小角X線散乱曲線から α 値を決定することができる。

$$I \propto k^{-\alpha}$$

$$(\text{但し、} k = 4 \pi \lambda^{-1} \sin \theta)$$

尚、 k の単位は nm^{-1} であり、 π は円周率、 λ は入射X線の波長（単位は nm ）、 θ はX線散乱角度（該 θ は検出器の走査角度を0.5倍した値である）を意味する。

小角X線散乱曲線を得るためには、まず単色化されたX線をスリットおよびブロックを用いて細く絞り、試料に照射し、検出器の走査角度を変化させながら、試料によって散乱されたX線を検出し、横軸を k 、縦軸を I としてプロットすればよい。

このとき両対数目盛りでプロットすれば、散乱曲線の k における接線の傾きが $-\alpha$ に等しくなるので α 値を求めることができる。また、解析対象範囲を D とすると、 D とX線散乱角度 θ と入射X線波長 λ との間には、ブラッグの式：

$$2 D \sin \theta = \lambda$$

の関係があるので、 k と D の間には下記式の関係が成立する。

$$D = 2 \pi k^{-1}$$

従って、図1に示すように、 k と I の両対数プロットの横軸を、

$$\text{Log } k = -1.377 \sim -0.902 \quad (D = 50 \sim 150 \text{ nm})$$

および、

$$\text{Log } k = -1.750 \sim -1.377 \quad (D = 150 \sim 353 \text{ nm})$$

で区切り、区切られた各々の範囲の曲線を直線で近似し、その近似直線の傾きを求めることによって、各解析対象範囲毎のフラクタル形状パラメータである α_1 および α_2 を決定することができる。

本発明のシリカ微粒子は、球状粒子と形状的に複雑な構造の粒子との特徴を兼ね備えており、例えば、硬化前の液状の半導体封止用樹脂に大量に添加しても粘度が増大し難いという特徴を有する。また、研磨剤やインクジェット紙コート液としてのシリカ分散液の調製においても、液の粘度を増大させずに充填材の添加量を増やすことができ、その添加量を増やすことができる。

また、本発明のシリカ微粒子は、電子写真用トナー外添剤として使用すれば、その特殊な粒子構造によってトナーに良好な流動性を付与することができると共に、トナー樹脂粒子に対して良好な脱落防止性を発揮する。

図面の説明

図1は、無機粉体を小角X線散乱測定したときの散乱強度(I)の対数を散乱ベクトル(k)の対数に対してプロットしたグラフから、 α_1 および α_2 を求める方法を説明するための図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のシリカ微粒子は、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の平均粒子径を有する。即ち、平均粒子径が $0.05 \mu\text{m}$ より小さい場合は、後記のフラクタル形状パラメータ α_1 および α_2 が、式(1)及び(2)で示される範囲よりも小さい値となってしまう、平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ を越える場合は、 α_1 および α_2 が、式(1)及び(2)で示される範囲よりも大きくなってしまう。

尚、上記平均粒子径は、レーザー回折散乱法により測定した体積基準での平均値(D_{50})を意味する。

本発明のシリカ微粒子における最大の特徴は、解析対象範囲 $50 \text{ nm} \sim 150$

$n\text{ m}$ のフラクタル形状パラメータ α_1 が下記(1)式を満足し、且つ解析対象範囲 $150\text{ nm}\sim 353\text{ nm}$ のフラクタル形状パラメータ α_2 が下記(2)式をそれぞれ満足していることである。

$$-0.0068S+2.548\leq\alpha_1\leq-0.0068S+3.748 \quad (1)$$

$$-0.0011S+1.158\leq\alpha_2\leq-0.0011S+2.058 \quad (2)$$

(式中、 S は、シリカ微粒子のBET比表面積を示す。)

上記シリカ微粒子のフラクタル形状パラメータのうち、解析対象範囲 $50\text{ nm}\sim 150\text{ nm}$ のフラクタル形状パラメータ α_1 は、複数の一次粒子が互いに融着した種々の形状および粒径を有する凝集粒子のうち、比較的小さな凝集粒子径範囲での形状の複雑さを示すものであり、また、解析対象範囲が $150\text{ nm}\sim 353\text{ nm}$ のフラクタル形状パラメータ α_2 は、比較的大きな凝集粒子径範囲での形状の複雑さを示すものである。一般に、上記 α_1 と α_2 とは、 $\alpha_1>\alpha_2$ の関係にある。

上記粒子形状の複雑さを有するシリカ微粒子は、本発明によって初めて提案されたものである。即ち、前述した公知のヒュームドシリカは、後述の比較例でも示すが、 α_1 及び／又は α_2 の値が、上記範囲の下限未満であり、球形から大きく離れた複雑な形状を有しており、球状溶融シリカは、 α_1 及び／又は α_2 の値が、上記範囲の上限を超えるものであり、球形に近い形状を有している。これに対して、 α_1 及び α_2 の値が上記式(1)及び(2)の範囲内にある本発明のシリカ微粒子は、その粒子形状の複雑さが上記のヒュームドシリカと球状溶融シリカとの中間にある。

また、前記平均粒子径及びフラクタル形状パラメータを示す本発明のシリカ微粒子のBET比表面積は、一般に、平均粒子径 $0.05\sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ において $5\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ において $5\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲を採り得る。

尚、上記BET比表面積は、窒素吸着法によって測定した値である。

本発明のシリカ微粒子は、前記特殊な粒子構造を有することによって、その用途において、ヒュームドシリカ及び溶融球状シリカの優位的特性を享受しながら、前記問題となる特性を低減することが可能となる。

例えば、半導体封止樹脂用充填材の用途においては、樹脂に対して均一且つ高

充填を可能とし、また、電子写真用トナー外添剤の用途においては、トナー樹脂粒子に対して高い流動性の付与と高い脱落防止性を発揮することができる。

本発明のシリカ微粒子は、上述した条件を満足するものであれば、その他の性状等は特に制限されないが、含有されるハロゲン元素及びナトリウム等のアルカリ元素の濃度が50ppm以下、好ましくは30ppm以下であることが、樹脂等に充填した場合、シリカ微粒子に起因する金属配線等の腐食を低減でき、また、電子写真用トナー外添剤としての用途においては、帯電量の大きさや帯電量の立ち上がり速度のバラツキを抑える上で好適である。

(シリカ微粒子の製造方法)

本発明のシリカ微粒子の製造方法は、特に火炎加水分解法や火炎熱分解法のような火炎中における反応によって得ることができ、特に火炎中の粒子同士の凝集を調整しながら部分溶着せしめことにより得られる。

具体的には、原料珪素化合物をガス状で供給する供給口の外周に水素および／または炭化水素（以下、これらのガスを可燃性ガスと総称する）並びに酸素をそれぞれ供給して外周炎を形成することにより、該珪素化合物をシリカ微粒子に変換し、且つ、火炎中で適度に融着せしめ、次いで、融着したシリカ微粒子を分散した状態で冷却して捕集する（例えば、配管内を通過せしめた後、バグフィルターによって捕集する）ことにより、本発明のシリカ微粒子を製造することができる。

上記製造方法において、フラクタル形状パラメータの値に特に影響を及ぼす条件の一つはバーナー出口の流速であり、かかる流速は、0.5～10m/秒の間で調整することが好ましい。

また、フラクタル形状パラメータの値に特に影響を及ぼす条件の他の一つは、原料珪素化合物の濃度、即ち、火炎中におけるシリカ濃度であり、かかる濃度は、 SiO_2 換算で0.05～5モル/ m^3 、特に、0.1～3モル/ m^3 が好ましい。

さらに、前記製造方法において、平均粒子径や比表面積の調整は、原料珪素化合物の濃度およびバーナー出口流速、外周炎の長さ等を、また、フラクタル形状パラメータの値は、上記条件と共に、外周炎の温度を調節することによって行う

ことができる。

一般に、原料珪素化合物の濃度を上げると、平均粒子径は大きくなり、比表面積は小さくなり、また、フラクタル形状パラメータの値は大きくなる。また、バーナー出口流速を上げると、平均粒子径は小さくなり、比表面積は大きくなり、また、フラクタル形状パラメータの値は小さくなる。更に、外周炎の長さを長くすると、平均粒子径は大きくなり、比表面積は小さくなり、また、フラクタル形状パラメータの値は大きくなる。更にまた、外周炎の温度を上げると、平均粒子径は大きくなり、比表面積は小さくなり、また、フラクタル形状パラメータの値は大きくなる。

前記製造方法において、珪素化合物は、常温でガス状または液状であるものが特に制限なく使用される。例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサンなどのシロキサン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン、テトラメチルシラン、ジエチルシラン、ヘキサメチルジシラザンなどの有機シラン化合物、モノクロロシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシラン等のハロゲン化珪素、モノシラン、ジシランなどの無機シラン化合物を原料珪素化合物として使用することができる。

特に、上記珪素化合物としてシロキサン類および／またはシラザン類またはアルコキシシランを使用することにより、塩素等の不純物が著しく低減されたより高純度の珪素酸化物（シリカ微粒子）を得ることが可能であり、また、取扱い性も向上する。

本発明のシリカ微粒子は、その用途に応じて、シリル化剤、シリコーンオイル、シロキサン類、金属アルコキシド、脂肪酸及びその金属塩からなる群から選ばれる少なくとも１種の処理剤によって表面処理されていてもよい。

具体的なシリル化剤として、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、*o*-メチルフェニルトリメトキシシラン、*p*-メチルフェニルト

リメトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*i*-ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、*i*-ブチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサプロピルジシラザン、ヘキサブチルジシラザン、ヘキサペンチルジシラザン、ヘキサヘキシルジシラザン、ヘキサシクロヘキシルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザン、ジメチルテトラビニルジシラザン等のシラザン類等が挙げられる。

また、シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、脂肪酸変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコキシ変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、末端反応性シリコーンオイル等が挙げられる。

また、シロキサン類としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン等が挙げられる。

また、金属アルコキシドとしては、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリー*i*-プロポキシアルミニウム、トリー*n*-ブトキシアルミニウム、トリー*s*-ブトキシアルミニウム、トリー*t*-ブトキシアルミニウム、モノ-*s*-ブトキシジ-*i*-プロピルアルミニウム、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシ

チタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*s*-ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*i*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、ジメトキシ錫、ジエトキシ錫、ジ-*n*-ブトキシ錫、テトラエトキシ錫、テトラ-*i*-プロポキシ錫、テトラ-*n*-ブトキシ錫、ジエトキシ亜鉛、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド、マグネシウムイソプロポキシド等が挙げられる。

また、更に脂肪酸及びその金属塩を具体的に例示すれば、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸などの長鎖脂肪酸が挙げられ、その金属塩としては亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウム等の金属との塩が挙げられる。

上記表面処理剤のうち、電子写真用トナー外添剤の用途に供するシリカ微粒子に対しては、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルシリコーンオイル、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランからなる群から選ばれた少なくとも1種の処理剤によって表面処理するのがより好適である。

上記表面処理剤を使用した表面処理の方法は公知の方法が何ら制限無く使用できる。例えば、シリカ微粒子を攪拌下に表面処理剤を噴霧するか、蒸気で接触させる方法が一般的である。

また、上記表面処理されたシリカ微粒子のハロゲン元素及び/又はアルカリ元素濃度も50ppm以下、好ましくは、30ppm以下とすることにより、充填したシリカ微粒子に起因する金属等の腐食低減や電子写真用トナー外添剤としての用途において、帯電量の大きさや帯電量の立ち上がり速度のバラツキを抑える上で好適であり、そのためには、使用する処理剤は、上記純度を達成する程度に精製したものを使用することが好ましい。

本発明のシリカ微粒子を半導体封止樹脂用充填材として使用する場合、その配合量は、液状樹脂100重量部に対して5~300重量部の割合で使うことが出来る。尚、液状樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド

樹脂、マレイミド樹脂などの半導体封止に使用される熱硬化性樹脂の未硬化物が使用され、この液状樹脂には、一般に、上記の充填材とともに、硬化剤、硬化促進剤、着色剤、離型剤などが配合される。例えば、上述した平均粒径の小さい本発明のシリカ微粒子は、平均粒径の大きな他の充填材の粒子（例えば熔融球状シリカ粒子）などと混合し、粒径の大きな充填材の粒子の隙間を埋めるような形で使用に供されるのがよい。

また、電子写真用トナー外添剤として本発明のシリカ微粒子を使用する場合、その外添量は、トナー樹脂粒子100重量部に対して0.2～3重量部とするのが一般的である。

実施例

本発明をさらに具体的に説明するため以下実施例および比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例における各種の物性測定等は以下の方法による。

1. 小角X線散乱測定

試料のシリカ微粒子を、基板に設けられた貫通孔（縦40mm、横5mm、高さ1mm）に充填し、充填した試料の両側を厚さ6 μ mのポリプロピレンフィルムで挟み込むことで保持したものを測定に供した。Kratzky-U-slitを装備したマックサイエンス社製二軸小角X線散乱装置（M18XHF²²）を用いて、下記の条件で測定を行った。

入射X線：Cu-K α 線

管電圧：40kV

管電流：300mA

スリット幅：10 μ m

検出器走査角度：0.025度～0.900度

2. 平均粒子径測定

堀場製作所製レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（LA-920）を用いて、体積基準での50%積算平均粒径（ D_{50} ）を測定した。尚、測定には純水150mlにシリカ微粒子0.5gを加えた後に、出力200Wの超音波ホモジナイザ

一で1分間分散させたシリカスラリーを測定試料として用いた。

3. 比表面積測定

柴田理化学社製比表面積測定装置 (SA-1000) を用いて、窒素吸着 BET 1点法により測定した。

4. 粘度測定

ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ樹脂 (エピコート 815) にシリカ微粒子を4重量部添加し、常温において特殊機化工業社製ホモミキサーを用い、常温において3000rpmで2分間分散させた後、摂氏25度の恒温槽に2時間静置し、BL型回転粘度計を用い60rpmでの粘度を測定した。

5. 高充填時の樹脂硬化物の強度

下記に示す割合で種々の成分と配合し、加熱ロールで混練し、冷却した後粉碎しエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物を175℃に加熱した金型中で熱硬化させ、10mm×20mm×5mmのエポキシ樹脂硬化物を得た。このエポキシ樹脂硬化物10個を温度25℃、相対湿度80%に設定した恒温恒湿器に24時間静置後、250℃のオイルバスに10秒間浸し、クラックが発生した個数でエポキシ樹脂硬化物の強度を評価した。

〔エポキシ樹脂組成物配合〕

エポキシ樹脂 (ビフェニル型エポキシ樹脂)	: 100重量部
硬化剤 (フェノールノボラック樹脂)	: 52.3重量部
硬化促進剤 (トリフェニルホスフィン)	: 3.0重量部
離型剤 (エステルワックス)	: 14.9重量部
着色剤 (カーボンブラック)	: 3.0重量部
シランカップリング剤 (エポキシシラン)	: 6.0重量部
溶融球状シリカ (平均粒子径 17 μm)	: 1238.8重量部
試料シリカ微粒子	: 74.6重量部

6. 電子写真用トナー外添剤としての特性評価

電子写真用トナー外添剤としての特性評価 (流動性、画像特性、クリーニング性) には、ヘキサメチルジシラザンによりシリカ微粒子表面を疎水化処理したシリカ微粒子を用いた。ヘキサメチルジシラザンによる疎水化処理の方法は次の通

りである。まず、シリカ微粒子をミキサーに入れて攪拌し、窒素雰囲気置換すると同時に250℃に加熱した。その後、ミキサーを密閉してヘキサメチルジシラザン60重量部を噴霧し、そのまま30分間攪拌して疎水化処理を実施した。

6-1. 流動性

球状ポリスチレン樹脂（綜研化学（株）社製SX-500H、平均粒子径5 μ m）に対して、シリカ試料を2重量%となるように添加し、ミキサーで5分間混合した。これを35℃、85%相対湿度で調湿した。この混合粉試料の流動性を、パウダテスタ（ホソカワミクロン社製、PT-R型）にて圧縮度を測定することにより評価した。圧縮度とは次式（3）で示される。

$$\text{圧縮度} = (\text{固め見掛け比重} - \text{ゆるみ見掛け比重}) / \text{固め見掛け比重} \times 100 \quad \dots (3)$$

尚、上記式（3）において、式中のゆるみ見掛け比重、固め見掛け比重とは、それぞれ、以下の通りである。

ゆるみ見掛け比重：100mlのカップに試料粉を入れ、タッピングをしない状態で測定した比重

固め見掛け比重：100mlのカップに試料粉を入れ、180回タッピングした後の見掛け比重

圧縮度の値が小さいほど、流動性が良好と判定した。

また、ミキサーでの混合時間を5分間から60分間に変えた時の圧縮度も測定し、実使用下で現像枚数が増加した場合の流動性低下に対する耐久性を評価した。

6-2. 画像特性

平均粒子径7 μ mのトナーに上記のシリカ試料を1%添加して攪拌混合し、トナー組成物を調製した。このトナー組成物を用い、市販の複写機によって3万枚複写した後に、B4サイズで全面ベタ画像を10枚出力した。画像中の白抜け発生が少ない方ほど、画像特性が良好と判定した。

○：ほとんど白抜けは見られない。

△：若干の白抜けが見られる。

×：白抜けが多く見られる。

6-3. クリーニング性

クリーニング性評価については、実機評価終了後、潜像担持体上表面の傷や残留トナーの固着発生状況と出力画像への影響を目視で評価した。

◎：未発生。

○：傷がわずかに認められるが、画像への影響はない。

△：残留トナーや傷が認められるが、画像への影響は少ない。

×：残留トナーがかなり多く、縦スジ状の画像欠陥が発生。

××：残留トナーが固着して、画像欠陥も多数発生。

7. 不純物分析

ICP発光分光光度法、原子吸光光度法およびイオンクロマト法により、鉄、アルミニウム、クロム、ニッケル、ナトリウムおよび塩素の元素について定量した。

実施例 1～4

酸素－水素炎で形成された外炎中において、表 1 に記載した各燃焼条件で、オクタメチルシクロテトラシロキサンを酸素水素炎中にて燃焼酸化させることによって、表 2 に示すシリカ微粒子を製造した。

得られたシリカ微粒子の平均粒子径、BET比表面積、小角X線散乱測定により算出したフラクタル形状パラメータ α_1 値、 α_2 値、粘度および樹脂硬化物強度を表 1 に併せて示す。何れの場合も、比較例に比べ、大きな粘度の増大は見られない。また、不純物測定結果を表 3 に示す。

比較例 1～5

市販品のヒュームドシリカ粒子および溶融シリカ粒子について、平均粒子径、BET比表面積、フラクタル形状パラメータ α_1 値、 α_2 値、粘度および樹脂硬化物強度を表 2 に示す。

但し、比較例 1～3 ではエポキシ樹脂組成物作成時に粘度が高くなり過ぎたため、加熱ロールでの混練が不可能となり、樹脂硬化物強度を測定できなかった。不純物測定結果を表 3 に示す。

表 1

	燃焼条件				
	A (モル)	水素 (モル)	シリカ1モル に対する理論 燃焼熱量 (kcal)	酸素 (比率)	平均ガス 供給速度 (m/秒)*1
実施例1	1	160	2753	1.0	1.0
実施例2	1	40	1025	2.1	1.1
実施例3	1	160	2753	1.6	0.9
実施例4	1	160	2753	2.1	1.1

*1 標準状態の値である。

また、表中Aは、オクタメチルシクロテトラシロキサンである。

表 2

	シリカ微粒子					
	平均 粒子径 (μm)	比表 面積 (m^2/g)	α_1	α_2	粘度 (cPs)	樹脂硬化物強度 (試料10個 に対するクラック 発生試料数)
実施例1	0.2	35	2.766	1.293	1090	1
実施例2	0.2	65	2.367	1.706	1280	0
実施例3	0.1	110	2.199	1.233	1360	0
実施例4	0.1	150	1.882	1.294	1460	0
比較例1	0.2	63	2.031	1.023	1750	未測定*2
比較例2	0.1	82	1.635	0.931	1800	未測定*2
比較例3	0.1	145	1.386	0.914	1980	未測定*2
比較例4	0.4	11	3.112	2.135	950	8
比較例5	0.6	6	3.314	1.867	880	10

*2 エポキシ樹脂組成物作成時に粘度が高くなり過ぎたため、加熱ロールでの混練が不可能となり、樹脂硬化物強度を測定できなかった。

表 3

	不純物元素の種類と量 (ppm)					
	Fe	Al	Ni	Cr	Na	Cl
実施例 1	<20	<5	<5	<5	<3	<3
実施例 2	<20	<5	<5	<5	<3	<3
実施例 3	<20	<5	<5	<5	<3	<3
実施例 4	<20	<5	<5	<5	<3	<3
比較例 1	<20	<5	<5	<5	<3	<50
比較例 2	<20	<5	<5	<5	<3	<50
比較例 3	<20	<5	<5	<5	<3	<50
比較例 4	<20	<5	<5	<5	<3	<3
比較例 5	<20	<5	<5	<5	<3	<3

実施例 5～8

オクタメチルシクロテトラシロキサンを酸水素火炎中で燃焼酸化させることによって、表 4 に記載した各燃焼条件でシリカ微粒子を製造した。得られたシリカ微粒子の平均粒子径、BET 比表面積、フラクタル形状パラメータ α_1 値、 α_2 値、および電子写真用トナー外添剤としての特性評価（流動性、画像特性、クリーニング性）を表 4 に併せて示す。また、不純物測定結果を表 5 に示す。

比較例 6～10

市販品のヒュームドシリカ粒子および熔融シリカ粒子について、平均粒子径、BET 比表面積、フラクタル形状パラメータ α_1 値、 α_2 値、および電子写真用トナー外添剤としての特性評価（流動性、画像特性、クリーニング性）を表 4 に示す。また、不純物測定結果を表 5 に示す。

表 4.

	原料ガス				シリカ微粒子								
	オクタメチ ルシクロキ トラン サン (モル)	水素 (モル)	シリカ1 モルに對 する理論 燃焼熱量 (kcal)	酸素 (比率)	平均ガス 供給速度 (Nm/秒)	平均粒 子径 (μ m)	比表面積 (m ² /g)	α ₁	α ₂	流動性 (圧縮度)		画像 特性	クリ ニ ング 性
										混合 5分	混合 60分		
実施例 5	1	160	2753	1.0	1.0	0.2	35	2.766	1.293	28.5	29.1	○	○
実施例 6	1	40	1025	2.1	1.1	0.2	65	2.367	1.706	26.9	27.2	○	◎
実施例 7	1	160	2753	1.6	0.9	0.1	110	2.199	1.233	25.2	26.1	○	◎
実施例 8	1	160	2753	2.1	1.1	0.1	150	1.882	1.294	22.1	23.4	○	◎
比較例 6	—	—	—	—	—	0.2	63	2.031	1.023	35.6	39.8	×	×
比較例 7	—	—	—	—	—	0.1	82	1.635	0.931	32.2	35.9	△	△
比較例 8	—	—	—	—	—	0.1	145	1.386	0.914	27.1	34.7	△	△
比較例 9	—	—	—	—	—	0.4	11	3.112	2.135	38.1	41.2	×	×
比較例 10	—	—	—	—	—	0.6	6	3.314	1.867	39.7	42.5	×	×

表 5

	不純物元素の種類と量 (ppm)					
	Fe	Al	Ni	Cr	Na	Cl
実施例 5	< 2 0	< 5	< 5	< 5	< 3	< 3
実施例 6	< 2 0	< 5	< 5	< 5	< 3	< 3
実施例 7	< 2 0	< 5	< 5	< 5	< 3	< 3
実施例 8	< 2 0	< 5	< 5	< 5	< 3	< 3
比較例 6	< 2 0	< 5	< 5	< 5	< 3	< 5 0
比較例 7	< 2 0	< 5	< 5	< 5	< 3	< 5 0
比較例 8	< 2 0	< 5	< 5	< 5	< 3	< 5 0
比較例 9	< 2 0	< 5	< 5	< 5	< 3	< 3
比較例 1 0	< 2 0	< 5	< 5	< 5	< 3	< 3

請求の範囲

1. 平均粒子径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、小角X線散乱測定において、解析対象範囲 $50 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ のフラクタル形状パラメータ α_1 及び解析対象範囲 $150 \text{ nm} \sim 353 \text{ nm}$ のフラクタル形状パラメータ α_2 が下記式(1)及び(2):

$$-0.0068S + 2.548 \leq \alpha_1 \leq -0.0068S + 3.748 \quad (1)$$

$$-0.0011S + 1.158 \leq \alpha_2 \leq -0.0011S + 2.058 \quad (2)$$

式(1)及び(2)中、Sは、シリカ微粒子のBET比表面積(m^2/g)を示す、

で示される条件を満足していることを特徴とするシリカ微粒子。

2. ハロゲン元素濃度が 50 ppm 以下である請求の範囲1記載のシリカ微粒子。

3. ナトリウム元素濃度が 50 ppm 以下である請求の範囲1記載のシリカ微粒子。

4. シリル化剤、シリコーンオイル、シロキサン類、金属アルコキシド、脂肪酸及びその金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の処理剤によって表面処理されてなる請求項1に記載のシリカ微粒子。

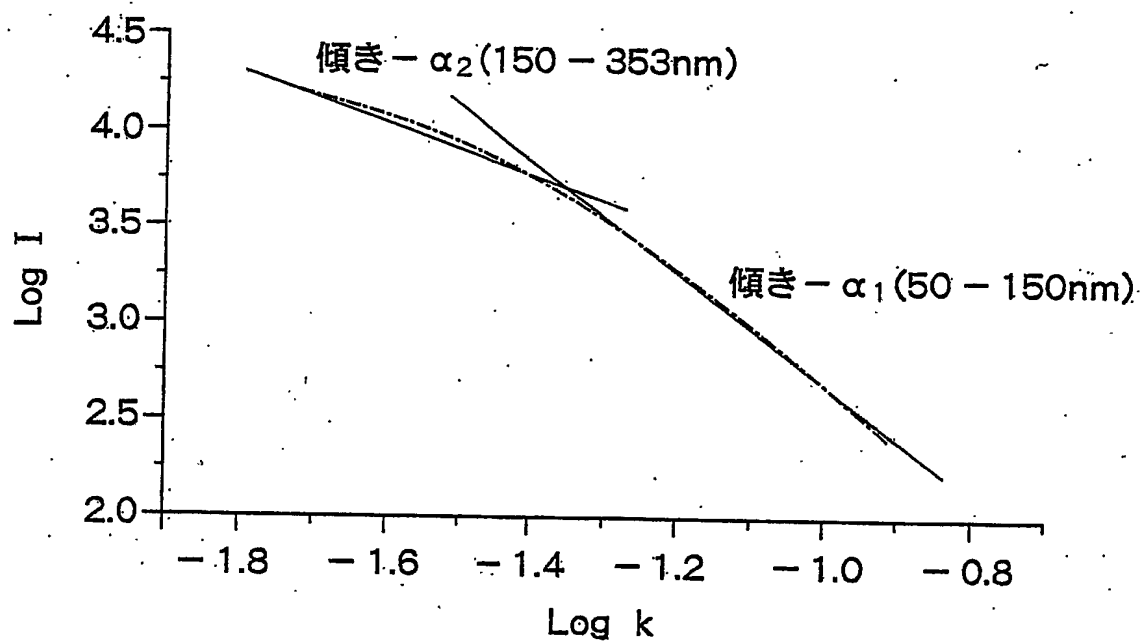
5. 請求の範囲1に記載のシリカ微粒子よりなる半導体封止樹脂用充填材。

6. 請求の範囲1に記載のシリカ微粒子よりなる電子写真用トナー外添剤。

7. シリカ微粒子が、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルシリコーンオイル、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランからなる群から選ばれる少なくとも一種の処理剤によって表面処理されてなる請求の範囲6記載の電子写真用トナー外添剤。

図 1

シリカ微粒子 ($35\text{m}^2/\text{g}$) の散乱ベクトル k と
X線散乱強度 I の両対数プロット



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B33/18, C08K3/36, C09C1/30, G03G9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B33/18, C08K3/36, C09C1/30, G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 855368 A1 (DEGUSSA AG.), 29 July, 1998 (19.07.98), Claims 1 to 4; table 1 & JP 10-212118 A & US 6063354 A	1-3 4-7
X Y	Wen Lai HUANG et al., Influence of Calcination Procedure on Porosity and Surface Fractal Dimensions of Silica Xerogels Prepared under Different Evaporation Conditions., Journal of Colloid and Interface Science, 2000, Vol.231, pages 152 to 157, 2, experimental, table 2, Fig. 14	1-3 4-7
Y	EP 1182514 A2 (XEROX CORP.), 27 February, 2002 (27.02.02), Claims 1 to 7 & JP 2002-116575 A & US 6203960 B1	4, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
24 March, 2004 (24.03.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16726

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 8-245214 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims 1 to 3 (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C01B33/18, C08K3/36, C09C1/30, G03G9/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C01B33/18, C08K3/36, C09C1/30, G03G9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 855368 A1 (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 1998.07.29 請求項1-4, 表1 & JP 10-212118 A & US 6063354 A	1-3 4-7
X Y	Wen Lai HUANG et al., Influence of Calcination Procedure on Porosity and Surface Fractal Dimensions of Silica Xerogels Prepared under Different Evaporation Conditions. Journal of Colloid and Interface Science, 2000年, Vol. 231, pp.152-157 2. EXPERIMENTALの項, TABLE 2, FIG. 14	1-3 4-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.03.2004

国際調査報告の発送日

13.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 敏志

4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 1182514 A2 (XEROX CORPORATION) 2002. 02. 27 請求項1-7 & JP 2002-116575 A & US 6203960 B1	4, 6, 7
Y	JP 8-245214 A (電気化学工業株式会社) 1996. 09. 24 請求項1-3 (ファミリーなし)	5